

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 199 12 699.2

Anmeldetag: 20. März 1999

Anmelder/Inhaber: Domo Caproleuna GmbH, Leuna/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Steuerung der Kristallgröße
bei der kontinuierlichen Massenkristallisation

IPC: B 01 D 9/99

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der
ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 16. Januar 2002
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Nietisch

LP 9838

Verfahren zur Steuerung der Kristallgröße bei der kontinuierlichen Massenkristallisation

Bei der Herstellung von Massenprodukten durch Kristallisation werden hohe Anforderungen an die Korngröße gestellt.

Um die Herstellungskosten solcher Produkte zu minimieren, ist es erforderlich, schon im Kristallisationsprozeß möglichst nahe an diese Korngrößenverteilungen heranzukommen und sie stabil zu produzieren. Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Steuerung der Kristallgröße bei der kontinuierlichen Massenkristallisation.

Insbesondere Ammoniumsulfat als Düngemittel oder technisches Produkt wird vorzugsweise über Kristallisationsprozesse erzeugt. Bei der Düngemittelproduktion wird ein grobkristallines Produkt mit definiertem Kornspektrum verlangt, um die geforderten Streubreiten und Streugenaugkeiten zu garantieren. Die technischen Produkte sollen eher feinkristallin sein.

Die Funktionsweise und der Aufbau eines Draft Tube Baffle-Kristallisationsapparates (DTB-Kristaller) sind bekannt (USP 3 873 275).

Hiermit sind die geforderten Kornverteilungen herstellbar, aber nicht stabil zu produzieren. Auf Grund ihrer konstruktiven Gestaltung unter dem Gesichtspunkt der Minimierung der Feinkombildung durch gezielte Vernichtung von Kristallisationskeimen neigen besonders die DTB-Kristallisatoren zu starken zyklischen Schwankungen in der Korngrößenverteilung.

Bekannt ist auch eine Apparatur mit einer dynamischen Kontrollmethode. Auf Grundlage der Analyse der Korngrößenverteilung des Kristallisates im Kristallisationsapparat werden verschiedene Prozeßvariable, wie die Rückführungsrate an Feinkorn, der Volumenstrom der Speiselösung, der pH-Wert, der Durchmischungsgrad oder die Zuführung von Impfkristallen, gesteuert und damit eine gleichmäßige Korngrößenverteilung erhalten (USP 4 263 010).

Diese Methode ist aber technologisch sehr aufwendig und kaum stabil zu gestalten.

Bekannt ist auch eine Methode zur Erzeugung von großen Kristallen mittels eines DTB-Kristallers. Auf Grundlage der Erfassung der Suspensionsdichte im Kristallisationsapparat, der Rührermotorstromaufnahme der Höhe des Kristallbettes unter dem Buffe und der Kristallgrößenverteilung wird der Abzug von Kristall aus dem DTB-Kristaller (Produktionsrate) alternierend gestaltet (JP 150 127).

Der Anteil der Kristalle größer 1,4 mm wird zwar erhöht, aber der Anteil der Kristalle größer 2,0 mm schwankt noch in den Grenzen von 35 % bis 90 %. Äußerst nachteilig für nachgeschaltete technologische Einheiten sind die alternierend schwankende Produktionsrate und damit auch die ungenügende Auslastung der installierten Kapazität der Anlage.

Ferner ist ein Verfahren bekannt, durch das in einem DTB-Kristaller der Anteil großer Kristalle erhöht wird. Bei diesem Verfahren wird dem Kristaller eine Kristallsuspension mit 6 Vol.-% bis 25 Vol.-% Feststoff zugeführt, wobei der Feststoff dieser Suspension 4 Gew.-% bis 25 Gew.-% des aus dem Kristaller abgezogenen Feststoffes beträgt. 35 Gew.-% bis 85 Gew.-% der Impfkristalle sind bei diesem Verfahren größer als 1,2 mm und nicht mehr als 15 Gew.-% der Kristalle sind größer als 1,7 mm (WO 93/19826).

Die Temperatur der Impfsuspension liegt dabei tiefer als die Temperatur im Kristaller.

Nachteilig bei diesem Verfahren ist, daß nur eine Vergleichsmäßigung der Produktion und eine Erhöhung des Anteils größerer Kristalle erreicht wird. Sowohl das gezielte Steuern der Kristallgröße als auch die Produktion von Produkt mit feinerer Kristallgröße werden nicht beschrieben und beansprucht.

Die Aufgabe der Erfindung bestand darin, diese Nachteile zu beseitigen, d.h. ein Verfahren zur reproduzierbaren Steuerung der Kristallgröße bei der kontinuierlichen Massenkristallisation zu finden.

Erfindungsgemäß gelingt dies durch ein Verfahren mit Zugabe von Impfprodukten, wobei

- das Impfprodukt in seinen Parametern unabhängig vom aktuellen Kristallisationsprozeß hergestellt wird,
- der mittlere Korndurchmesser des Feststoffes der Impfprodukte 0,1 bis 1,0 mm beträgt und kleiner als der des gewünschten Kristallisates ist,
- der Feststoff des Impfproduktes unabhängig vom Hauptprozeß der Kristallisation aus verschiedenen technologischen Teilströmen im angegebenen Korngrößenbereich erzeugt wird,
- die Temperatur des Impfproduktes bei der Zugabe bis zu 40 °C, vorzugsweise 10 bis 30 °C, niedriger als die Prozeßtemperatur im Kristallisator und
- alle anderen Einspeisungen und Rückführungen in den Kristallisator feststofffrei sind.

In den Kristallisationsapparat wird eine Kristallsuspension zugeführt, deren Parameter völlig unabhängig vom aktuellen Kristallisationsprozeß einstellbar sind. Diese Suspension ist charakterisiert durch den Feststoffgehalt, dessen Korngrößenverteilung und der pro Zeiteinheit in den Kristallisationsapparat eingespeisten Menge des Produktes.

Über die Steuerung der Parameter dieses Impfproduktes werden die Korngrößenverteilung des Endproduktes beeinflußt und die Schwankungen in der Korngrößenverteilung des Endproduktes (Feststoffabzug aus dem Kristallisationsapparat) deutlich vermindert.

Die genauen Parameter des Impfproduktes können bei einem gegebenen Kristallisationsapparat, bezogen auf dessen gewünschten stationären Zustand, empirisch ermittelt werden.

Das Verfahren kann sowohl bei diskontinuierlicher, als auch bei kontinuierlicher Zugabe des Impfproduktes durchgeführt werden.

Beim diskontinuierlichen Impfen wird das Impfprodukt diskontinuierlich derart zugegeben, daß der Massenanteil einer ausgewählten Fraktion des Kristallisates im Kristallisator im vorgegebenen Grenzbereich bleibt.

Die Verhinderung von starken zyklischen Schwankungen in der Kristallgröße des Endproduktes erfordert eine für das System ausreichende und gering schwankende effektive Keimbildungsrate, die sich in zeitlich konstanten Anteilen einzelner Fraktionen, besonders der Fraktion < 1,0 mm, widerspiegelt. Bei Unterschreitung des Grenzbereiches wird geimpft, und bei Überschreitung des Grenzbereiches wird das Impfen eingestellt.

Beim kontinuierlichen Impfen wird der Feststoffanteil des Impfproduktes in Mengen von 5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 7 bis 15 Gew.-%, bezogen auf den aus dem Kristallisator ausgetragenen Feststoff, zugegeben.

Zweckmäßig beträgt der mittlere Korndurchmesser des Feststoffes des Impfproduktes 0,3 bis 0,8 mm. In jedem Falle ist er kleiner als der Korndurchmesser des gewünschten Kristallisates.

Die Einstellung der gewünschten Korngröße des Feststoffes des Impfproduktes kann in an sich bekannter Weise erfolgen. Vorzugsweise wird sie durch mechanische Zerkleinerung einer der Fraktionen des Endproduktes und/oder in einer separaten Kristallisationsstufe erzeugt. Es wird also nicht das unveränderte Endprodukt eingesetzt.

Das Impfprodukt muß nicht die gleiche chemische Substanz sein wie das Endprodukt der kontinuierlichen Massenkristallisation. Es ist aber vorteilhaft, wenn das Impfprodukt die gleiche chemische Zusammensetzung wie das Endprodukt besitzt.

Beispielsweise wird man bei der kontinuierlichen Massenkristallisation von Ammoniumsulfat zweckmäßigerweise mit Kristallen aus Ammoniumsulfat impfen.

Die Vorteile der Erfindung liegen

- in der definierten Steuerung der Korngrößenverteilung und damit des mittleren Korndurchmessers des Endproduktes,
- bei der Verhinderung von starken zyklischen Schwankungen in der Korngrößenverteilung des Endproduktes und damit einer besseren Auslastung der Anlagenkapazität,
- darin, daß der aktuelle Kristallisationsprozeß keinen Einfluß auf die Steuergröße (auf die Korngröße des Impfproduktes) hat und
- daß beim kontinuierlichen Impfen eine drastische Verringerung der Siebanalysen zur Steuerung des Prozesses vorgenommen werden kann.

Abbildung 1 zeigt ein Fließschema für die erfindungsgemäße kontinuierliche Massenkristallisation. Darin bedeuten:

- 1 Kristallisationsapparat (Kristaller)
- 2 Leitung (für Speiselösung)
- 3 Leitung (für Brüden)
- 4 Brüdenkompressor
- 5 Wärmeüberträger
- 6 Umwälzpumpe
- 7 Umwälzleitung
- 8 Leitung (für Maische)
- 9 Maischepumpe
- 10 Zentrifuge
- 11 Zwischenbehälter
- 12 Pumpe

- 13 Leitung (für Mutterlauge)
- 14 Leitung (für Kristallisat)
- 15 Leitung (für Teilstrom)
- 16 Abschlämmkristallisator
- 17 Zentrifuge
- 18 Leitung (für Kristallisat bzw. Teil des Impfprodukts)
- 19 Behälter
- 20 Leitung für Teil des Impfproduktes
- 21 Dosier- und Fördersystem
- 22 Leitung für Impfprodukt

Die Kristallisation wird in einem kontinuierlichen Kristallisationsapparat (1), vorzugsweise einem OSLO- oder einem DRAFT TUBE BAFFLE (DTB)-Kristaller, durchgeführt.

Die vorgewärmte Speiselösung (z.B. mit 37 ± 3 Gew.-% Ammoniumsulfat) wird über die Leitung (2) in den Kristaller geführt.

Der anfallende Brüden wird über die Leitung (3) von einem Brüdenkompressor (4) angesaugt und verdichtet. Die Energie des verdichten Brüdens wird mittels Wärmeüberträger (5) und einer Umwälzpumpe (6) über die Umwälzleitung (7) in den Kristallisationsapparat eingetragen.

Maische wird kontinuierlich über die Leitung (8) abgezogen und mit einer Maischepumpe (9) einer Zentrifuge (10) zugeführt. Die abgetrennte Mutterlauge gelangt in einen Zwischenbehälter (11) und wird mit der Pumpe (12) über die Leitung (13) in die Umwälzleitung (7) gefahren. Das Kristallisat gelangt über die Leitung (14) in nachgeschaltete Bearbeitungsanlagen.

Über Leitung (15) wird ein Teilstrom (flüssige Phase) aus dem Kristallisationsapparat in den Abschlämmkristallisator (16) ausgekreist. Das hierbei anfallende Kristallisat

wird über eine Zentrifuge (17) abgetrennt und über die Leitung (18) dem Behälter (19) als möglicher Bestandteil des sogenannten Impfproduktes zugegeben.

Ein Teilstrom des Impfproduktes (beispielsweise aus Ammoniumsulfatkristall), das in Bezug auf Korngrößenverteilung und Menge durch mechanische Zerkleinerung einer Teilmenge des Endproduktes hergestellt wurde, wird über die Leitung (20) ebenfalls dem Behälter (19) zugeführt. Im Behälter (19) wird daraus eine pumpfähige Kristall-suspension erzeugt und mit Hilfe eines Dosier- und Fördersystems (21) über die Leitung (22) so in den Kristaller eingespeist, daß die Kristalle des Impfproduktes nicht sedimentieren können.

Die Erfindung soll an folgenden Ausführungsbeispielen erläutert werden, ohne darauf beschränkt zu sein.

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel ohne zusätzliches Impfprodukt)

In einem kontinuierlich arbeitenden Kristallisationsapparat (DTB-Kristaller) beträgt der aktive Teil etwa 280 m³.

Die vorgewärmte Speiselösung (Ammoniumsulfatlösung von 38,5 ± 2 Ma.-%) Ammoniumsulfatgehalt und etwa 90 °C) wird dem Kristaller ohne zusätzliches Impfprodukt zugeführt. Die Abdampfrate beträgt 30 t/h und die Produktionsrate 20 t/h (Abzug Kristall aus dem Kristaller).

Der Feststoffgehalt der Maische im Kristaller beträgt 35 bis 40 Ma.-%.

Die Korngrößenverteilung, gemessen an Hand des Anteils der Fraktion > 1,8 mm über einen Zeitraum von 120 Stunden, ist in Abbildung 2 dargestellt. Sie zeigt sehr große Schwankungen in der Korngrößenverteilung.

Beispiel 2 (diskontinuierliche Zugabe von Impfprodukt)

Der Grundbetriebszustand entspricht dem von Beispiel 1, jedoch mit dem ausdrücklichen Erfordernis, daß außer dem Impfprodukt alle anderen Einspeisungen und die Rückführungen in den Kristallisierungsapparat absolut feststofffrei sein müssen.

Mittels einer Korngrößenanalyse der Kristallpartikel vom Inneren des Kristallisierungsapparat wird eine Fraktion ausgewählt, deren Größenbereich in der Nähe des mittleren Korndurchmessers der Partikel des Impfproduktes liegen sollte.

Über empirisch zu ermittelnde definierte untere und obere Grenzwerte dieser Fraktion wird der Massenstrom des Impfproduktes diskontinuierlich gesteuert. Für den Beginn und das Ende des diskontinuierlichen Impfens wird der Anteil der Fraktion $> 0,4$ mm bis $< 1,0$ mm des Kristallisates im Kristallisierungsapparat herangezogen. Bei Unterschreitung von 1 Gew.-% dieser Fraktion wird der Kristallisierungsapparat geimpft. Der Feststoffanteil des Impfproduktes beträgt dabei 10 Gew.-% und der mittlere Korndurchmesser liegt bei 0,6 mm.

Bei Überschreiten des Anteils von 2 Gew.-% der ausgewählten Fraktion wird das Impfen eingestellt. Bei deutlicher Überschreitung des oberen Grenzwertes unter Umständen in Verbindung mit der Änderung anderer Betriebsparameter kann durch Einspeisung von Betriebskondensat in den Kristallisierungsapparat die vorgegebene Größe wieder eingestellt werden.

Die Korngrößenverteilung, gemessen an Hand des Anteils der Fraktion $> 1,8$ mm über einen Zeitraum von 120 Stunden, ist in Abbildung 3 dargestellt.

Beispiel 3 (kontinuierliche Zugabe von Impfprodukt)

Der Grundbetriebszustand entspricht dem von Beispiel 1, jedoch mit dem ausdrücklichen Erfordernis, daß außer dem Impfprodukt alle anderen Einspeisungen und die Rückführungen in den Kristallisierungsapparat absolut feststofffrei sein müssen.

Das Impfprodukt wird kontinuierlich mit empirisch zu optimierenden feststehenden Parametern dem Kristallisationsapparat zugeführt. Der Feststoffgehalt des Impfproduktes beträgt 7 Gew.-%, bezogen auf das ausgetragene Endprodukt, und der mittlere Korndurchmesser liegt bei 0,6 mm. Das Impfprodukt wird kontinuierlich mit einem Volumenstrom von 15 m³/h zudosiert.

Korngrößenanalysen als Grundlage der Steuerung des Betriebszustandes sind nicht mehr erforderlich oder können zumindest deutlich reduziert werden. Die Korngrößenverteilung, gemessen an Hand des Anteils der Fraktion > 1,8 mm über einen Zeitraum von 120 Stunden, ist in Abbildung 4 dargestellt.

Beispiel 4 (kontinuierliche Zugabe von viel Impfprodukt)

Der Betriebszustand entspricht dem von Beispiel 3.

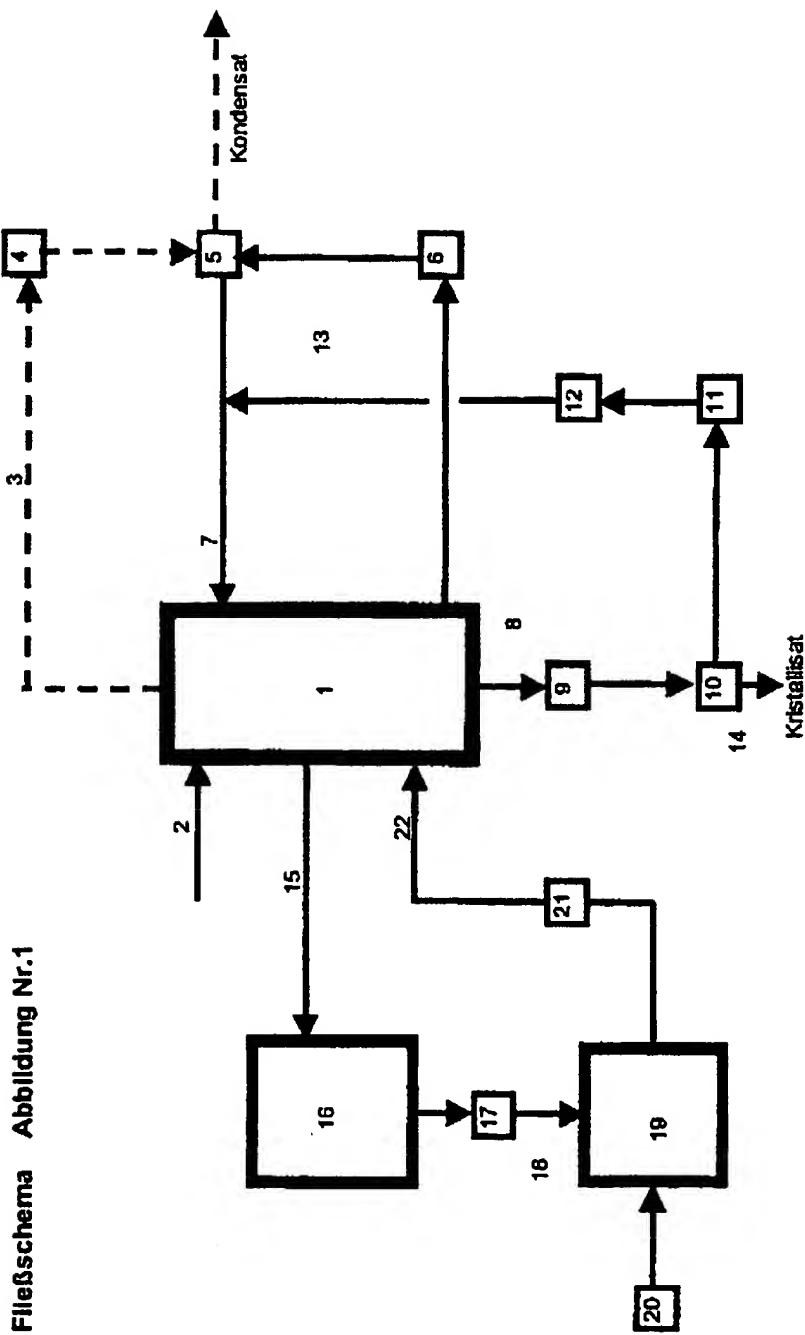
Das Impfprodukt wird kontinuierlich mit empirisch zu optimierenden feststehenden Parametern dem Kristallisationsapparat zugeführt.

Der Feststoffgehalt des Impfproduktes beträgt 25 Gew.-%, bezogen auf das ausgetragene Endprodukt, und der mittlere Korndurchmesser liegt bei 0,6 mm.

Das Impfprodukt wird kontinuierlich mit einem Volumenstrom von 25 m³/h zudosiert.

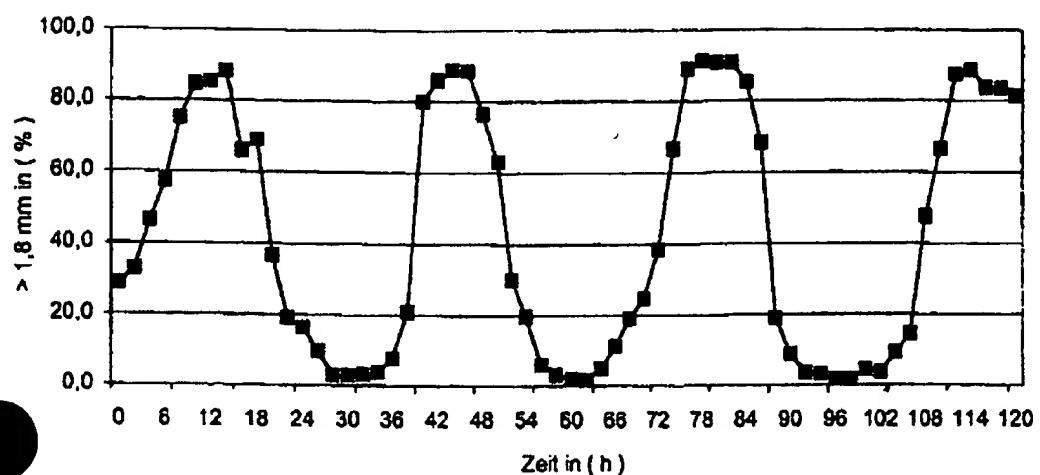
Durch den Überschuß von Impfprodukt wird die Korngröße gezielt nach unten gebracht.

Die Korngrößenverteilung, gemessen an Hand des Anteils der Fraktion > 1,8 mm über einen Zeitraum von 120 Stunden, ist in Abbildung 5 dargestellt. In den Stunden 24 bis 80 wird der Anteil der Fraktion > 1,8 mm durch Impfen gezielt in den Bereich von 20 % gefahren.



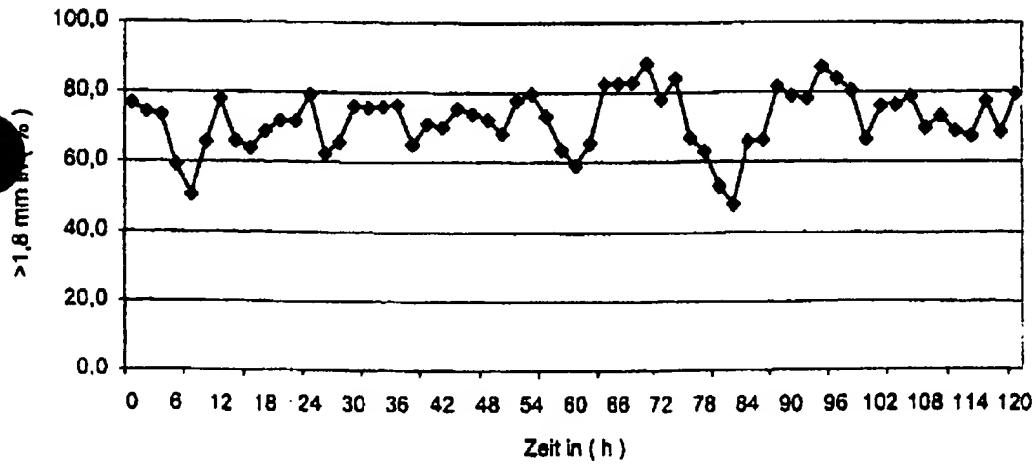
Korngrößenverteilung

Abbildung Nr. 2



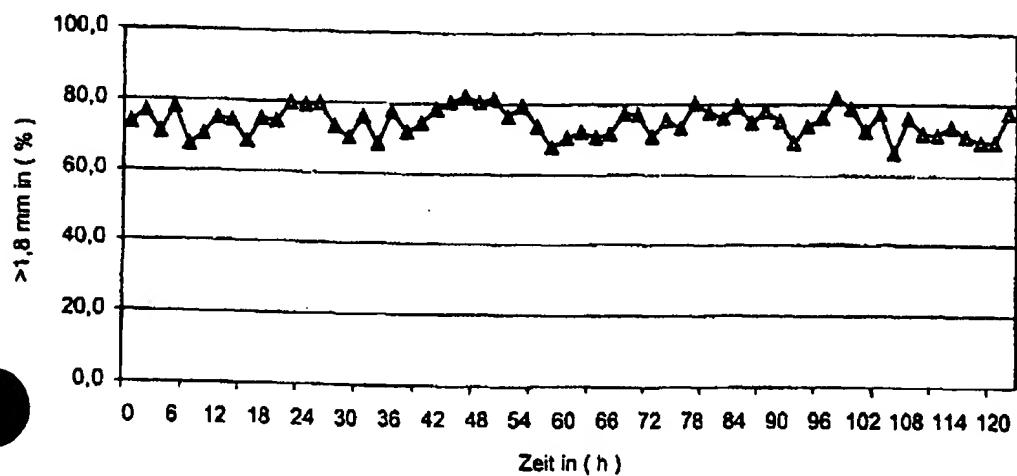
Korngrößenverteilung

Abbildung Nr. 3



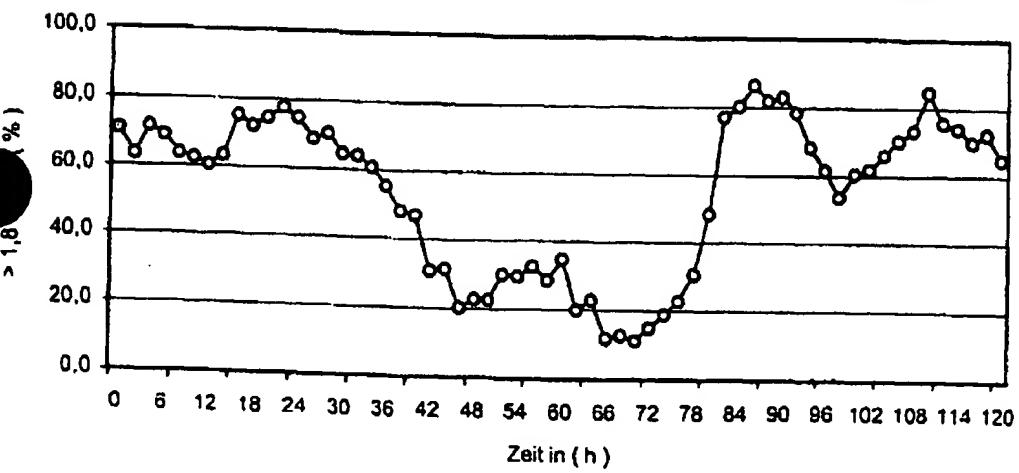
Korngrößenverteilung

Abbildung Nr. 4



Korngrößenverteilung

Abbildung Nr. 5



Patentansprüche

- 1. Verfahren zur Steuerung der Kristallgröße bei der kontinuierlichen Massenkristallisation, insbesondere von Ammoniumsulfat, durch Zugabe von Impfprodukten, dadurch gekennzeichnet, daß**
 - das Impfprodukt in seinen Parametern unabhängig vom aktuellen Kristallisationsprozeß hergestellt wird,
 - der mittlere Korndurchmesser des Feststoffes der Impfprodukte 0,1 bis 1,0 mm beträgt und kleiner als der des gewünschten Kristallisates ist,
 - der Feststoff des Impfproduktes unabhängig vom Hauptprozeß der Kristallisation aus verschiedenen technologischen Teilströmen im angegebenen Korngrößenbereich erzeugt wird,
 - die Temperatur des Impfproduktes bei der Zugabe bis zu 40 °C, vorzugsweise 10 bis 30 °C, niedriger als die Prozeßtemperatur im Kristallisator und
 - alle anderen Einspeisungen und Rückführungen in den Kristallisator feststofffrei sind.
- 2. Verfahren zur Steuerung der Kristallgröße bei der kontinuierlichen Massenkristallisation nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß beim diskontinuierlichen Impfen das Impfprodukt diskontinuierlich derart zugegeben wird, daß der Massenanteil einer ausgewählten Fraktion des Kristallisates im Kristallisator im vorgegebenen Grenzbereich bleibt.**
- 3. Verfahren zur Steuerung der Kristallgröße bei der kontinuierlichen Massenkristallisation nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß beim kontinuierlichen Impfen der Feststoffanteil des Impfproduktes in Mengen von 5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 7 bis 15 Gew.-%, bezogen auf den aus dem Kristallisator ausgetragenen Feststoff, zugegeben wird.**
- 4. Verfahren zur Steuerung der Kristallgröße bei der kontinuierlichen Massenkristallisation nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der mittlere Korndurchmesser des Feststoffes des Impfproduktes 0,3 bis 0,8 mm beträgt.**

5. Verfahren zur Steuerung der Kristallgröße bei der kontinuierlichen Massenkristallisation nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die gewünschte Korngröße des Feststoffes des Impfproduktes durch mechanische Zerkleinerung des Endproduktes und/oder in einer separaten Kristallisationsstufe erzeugt wird.
6. Verfahren zur Steuerung der Kristallgröße bei der kontinuierlichen Massenkristallisation nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Impfprodukt die gleiche chemische Zusammensetzung wie das Endprodukt besitzt.

Zusammenfassung**Verfahren zur Steuerung der Kristallgröße bei der kontinuierlichen Massenkristallisation**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Steuerung der Kristallgröße bei der kontinuierlichen Massenkristallisation, insbesondere bei Ammoniumsulfat.

Erfindungsgemäß gelingt dies durch ein Verfahren mit Zugabe von Impfprodukten, wobei das Impfprodukt in seinen Parametern unabhängig vom aktuellen Kristallisationsprozeß hergestellt wird, der mittlere Korndurchmesser des Feststoffes der Impfprodukte 0,1 bis 1,0 mm beträgt und kleiner als der des gewünschten Kristallisates ist, der Feststoff des Impfproduktes unabhängig vom Hauptprozeß der Kristallisation aus verschiedenen technologischen Teilströmen im angegebenen Korngrößenbereich erzeugt wird, die Temperatur des Impfproduktes bei der Zugabe bis zu 40 °C, vorzugsweise 10 bis 30 °C, niedriger als die Prozeßtemperatur im Kristallisator und alle anderen Einspeisungen und Rückführungen in den Kristallisator feststofffrei sind.

Über die Steuerung der Parameter des Impfproduktes werden die Korngrößenverteilung des Endproduktes beeinflußt und die Schwankungen in der Korngrößenverteilung des Endproduktes deutlich vermindert. Das Verfahren kann sowohl bei diskontinuierlicher, als auch bei kontinuierlicher Zugabe des Impfproduktes durchgeführt werden.